Clausthal angekauft, der andere befinde sich noch in Zellerfeld. Hofrath Wöhler wird, wenn er alle Nachrichten über das Phänomen beisammen hat, eine Mittheilung darüber an die königliche Societät der Wissenschaften in Göttingen machen und unterdessen die chemische Analyse vornehmen. Zuletzt gibt er die Vollmacht, diese vorläufigen Notizen der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften mitzutheilen.

Über die Cyanverbindungen des Platins.

Von **Adalbert Schafařik.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 8. Juni 1855.)

ERSTE ABHANDLUNG.

Der in obiger Aufschrift genannte Gegenstand hatte das eigene Schicksal, der Reihe nach von einer Mehrzahl tüchtiger Chemiker behandelt zu werden, ohne dass einer derselben es unternommen hätte, die Aufgabe in ihrem vollen Umfange anzugreifen und zu lösen. Die erste Platincyanverbindung, das Kaliumplatincyanür, entdeckte bekanntlich Leopold Gmelin[1]), dem wir ja auch die Kenntniss der Ferricyanverbindungen verdanken; derselbe stellte zugleich auch ihre Formel fest. Rammelsberg[2]) wiederholte Gmelin's Analyse und fand sie bestätigt. Später stellte Döbereiner[3]) aus dem Gmelin'schen Salze die analoge Quecksilberverbindung und mit Hilfe derselben die Platinblausäure sowie das Platincyanür dar. Knop und Schnedermann[4]) untersuchten die Einwirkung des Chlors auf das Kaliumplatincyanür, welches zu thun L. Gmelin merkwürdigerweise unterliess (wiewohl er selbst beim Blutlaugensalze diesen Process zuerst angewandt hatte); dadurch wurden sie zu Entdeckern des Kaliumplatin-sesquicyanides. Zugleich fanden dieselben eine bequemere Methode zur Darstellung der Platincyanverbindungen als jene von Gmelin und untersuchten neben den beiden Kaliumplatincyan-

---

[1]) Handbuch, 1. Aufl. I. 1456; 2. Aufl. II. 1692.

[2]) Poggendorff's Ann. 2. Reihe, XII, 136.

[3]) Poggendorff's Ann. XXXVII, 546 und Liebig's Ann. XVII, 250.

[4]) Liebig's Ann. XLIII, 113 und Erdm. Journ. XXXVII, 461.

verbindungen auch noch die entsprechenden Ammoniumverbindungen, ohne jedoch auf die übrigen Salze der leichten Metalle Rücksicht zu nehmen; von den schweren Metallen untersuchten sie einige krystallisirte Doppelverbindungen mit Ammoniak, wiewohl nur beiläufig. Sie gaben zwar jene Resultate, die sie publicirten, nur als vorläufige, doch ist eine Fortsetzung ihrer Arbeiten nicht bekannt geworden. Die erste erschöpfende Untersuchung, wenigstens einer Reihe der Platincyanverbindungen, verdanken wir Bernhard Quadrat, welcher seine im Jahre 1846 — 1847 in Redtenbacher's Laboratorium ausgeführte Arbeit in Liebig's Annalen (LXIII, 164 — 192) publicirte und ausser dem Kaliumplatincyanür auch noch die entsprechenden Verbindungen des Natriums, Ammoniums, Baryums, Strontiums, Calciums, Alumiums, Kupfers und Quecksilbers genauer untersuchte und beschrieb [1]). Auf die Platincyanidverbindungen nahm Quadrat keine Rücksicht. Seine Arbeit erregte hohes Interesse bei Chemikern und Physikern, einerseits durch die merkwürdigen und wirklich ausgezeichneten optischen Eigenschaften der von ihm entdeckten Salze, anderseits aber durch die ungewöhnliche Zusammensetzung die er seinen Salzen ertheilte. Quadrat fand nämlich alle von ihm dargestellten Verbindungen nach der empirischen Formel $Pt_5\ Cy_{11}\ M_6$ zusammengesetzt, welche er durch $5\ PtCy_2\ M + CyM$ interpretirte. Zugleich fand er jedoch durch seine eigenen Analysen für das nach Gmelin dargestellte Kaliumsalz die Gmelin'sche Formel $PtCy_2\ K$ bestätigt, während dagegen das nach Knop's Methode aus Platinchlorür und Cyankalium bereitete Salz, sowie sämmtliche (durch Vermittelung eines Kupfersalzes) daraus abgeleiteten Salze obige Formel zugetheilt erhielten. Diese Reihe nannte Quadrat zum Unterschiede von dem einfacheren Gmelin'schen Kaliumsalze und den ihm entsprechenden Salzen die der zusammengesetzten Platincyanverbindungen; er stellte, um die wesentliche Differenz beider Reihen als wirklich existirend nachzuweisen, einige Salze durch Sättigung von Platincyanwasserstoff mit der entsprechenden Basis dar, und fand wirklich die so gebildeten Substanzen nicht nur analog dem Gmelin'schen Salze, daher abweichend von seinen Salzen zusammengesetzt, sondern auch mit anderen physicalischen

[1]) Böhmisch und mit einigen Zusätzen bereichert, erschien seine Arbeit in der böhmischen Museums-Zeitschrift XXIII, 3, 47—72.

Eigenschaften begabt (a. a. O. p. 190). Wiewohl nun die Arbeit von Quadrat das Gepräge einer tüchtigen Anlage und fleissigen Ausführung an der Stirne trug, auch keinerlei in ihr selbst liegende Gründe die kleinste Veranlassung gaben an ihren Resultaten zu zweifeln, so wurden doch nichtsdestoweniger bald nach ihrer Publication Stimmen laut, welche die Quadrat'schen Formeln höchst unwahrscheinlich fanden; so Laurent [1]), Liebig [2]), Svanberg [3]) u. a. m. [4]). In Folge dessen erschien im 65. Bande von Liebig's Annalen (p. 249) eine Note von Quadrat, worin er zwar zugibt, dass seine Salze nicht ganz rein gewesen seien, namentlich mit Rhodanmetall verunreinigt, im Ganzen jedoch (soweit man jene Note deuten kann) bei seiner Ansicht verharrt. Zwei Jahre später publicirte er (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften, mathem.-naturw. Classe, Juni 1849, p. 10 — 16) einen Aufsatz „über die einfachen Platincyanverbindungen," worin er eine Reihe von Verbindungen beschreibt, deren allgemeine Formel $PtCy_2M$ ist, die somit dem Gmelin'schen Kaliumsalze entsprechen; er gewann sie ganz ebenso wie die im Jahre 1847 beschriebenen zusammengesetzten Verbindungen, durch Überführung des Kaliumsalzes in ein Kupfersalz und Behandlung dieses Salzes mit Basen, nur dass er das Salz $PtCy_2K$, nicht das Salz $Pt_5Cy_{11}K_6$, als Ausgangspunkt nahm; das Salz $PtCy_2K$ stellte er jedoch nicht — wie Gmelin — durch Glühen von Platinschwamm mit Blutlaugensalz dar, sondern durch wiederholtes Umkrystallisiren seines Salzes $Pt_5Cy_{11}K_6$, wodurch er den Platingehalt von 49·05 Procent auf 51·65 steigen und somit $Pt_5Cy_{11}K_6$ in $PtCy_2K$ übergehen sah. Dass jedoch Quadrat auch dazumal noch an der wirklichen Existenz jener zusammengesetzten Reihe $Pt_5Cy_{11}K_6$ fest hielt, beweist der Passus (p. 10 ibid.): „Ich bin der Ansicht, dass nicht zwei (wie ich durch analytische Resultate bereits zum Theile früher bewiesen habe), ja dass noch mehrere Reihen von Platincyanverbindungen existiren" [5]).

---

[1]) Laurent hält Quadrat's Salze für $PtCy_2M$, Liebig, Jahresber. f. 1847-48, p. 484.

[2]) Liebig, Jahresbericht f. 1847—48, p. 482—484.

[3]) Svanberg, Jahresbericht, XXVIII. Jahrg., p. 147—154.

[4]) Dass L. Gmelin die Arbeit von Quadrat ignorirt hätte, wie Prof. Otto in seinem Lehrbuche (2. Auflage II, 2; p. 1331) meint, ist ein kleiner Irrthum; der 4. Band des Handbuches erschien zu Anfang des Jahres 1848, das Capitel über Cyan war daher gewiss schon gedruckt als Quadrat's Abhandlung erschien.

[5]) Vgl. darüber Liebig's Jahresbericht f. 1849, p. 301—303.

Seit jener Zeit sind über die Platincyanverbindungen keine ausführlicheren Untersuchungen bekannt geworden, welche geeignet gewesen wären, die eben exponirten Differenzen vollständig aufzuklären. Wertheim veröffentlichte 1850 eine kurze Notiz über einige Alkaloide, worin er auch Analysen von Platincyanverbindungen solcher anführt (namentlich von platinblausaurem und chlorplatinblausaurem Chinin), jedoch ohne die Eigenschaften und Darstellungsweise seiner Producte zu beschreiben [1]. Gerhardt bereitete sich das Kaliumplatincyanür nach der von Quadrat empfohlenen Methode, und fand für dasselbe bei der Analyse die Zusammensetzung $PtCy_2 K + 3HO$, also ganz dieselbe wie bei dem Salze von Gmelin [2]. Zu demselben Resultate (Identität von Quadrat's und Gmelin's Kaliumsalze) gelangte auch Professor Schrötter; er fand im ersteren 51·43 pCt. Platin + 20·43 pCt. Kalium, im letzteren 51·64 pCt. Platin + 20·00 Kalium. Die Mittheilung darüber findet sich in einer interessanten Note, worin Schrötter nachweist, dass die Zusammensetzung der Quadrat'schen Salze im Grunde um nichts sonderbarer sei als die der metallischen Doppelcyanüre überhaupt, und dass alle bekannten Doppelcyanmetalle auf die zwei Typen $nMCy$ und $M_5 Cy_6$ recurriren [3]. Ausser dem schon Angeführten möchte nur noch die Arbeit von Buckton chemisches Interesse haben, indem derselbe darin eine merkwürdige Isomerie zwischen Platosammoniumplatincyanür und Diplatosammoniumcyanür nachweist [4].

Auf physicalischem Felde gaben diese strittigen Verbindungen unserem trefflichen Mineralogen und Physiographen Herrn Haidinger Gelegenheit, ein ganz neues Capitel der Optik, die Lehre von den Körperfarben, scharfsinnig zu begründen, während uns Herr Schabus über die Krystallformen dieser wundervollen Körper nicht minder exacte und werthvolle Informationen verschaffte.

Ich war zu derselben Zeit, wo Quadrat seine Arbeit vollendete (Herbst 1847), in Redtenbacher's Laboratorium als Anfänger beschäftigt, ich sah die schönen Salze vor meinen Augen entstehen und theilte die Freude des Entdeckers — den ich mit wahrem und

---

[1] Liebig, Ann. LXXIII, 211.

[2] Laurent und Gerh., Comptes-rend. 1850, p. 146.

[3] Sitzungsb. d. Wiener Akad. mathem.-naturw. Cl. II, p. 320—321. (1849.)

[4] Liebig, Ann. LXXVIII, 328—338.

lebhaftem Vergnügen meinen Freund nennen darf — wenn ein neues Salz zum ersten Male anschoss. Ich wusste, dass Knop und Schnedermann den Anfang einer zweiten Reihe von Cyanplatinverbindungen entdeckt hatten, von der sie jedoch nur zwei Glieder, das kupferrothe Kalium- und das ganz ähnliche Ammoniumsalz, untersuchten. War es wohl Wunder, wenn ich, sobald ich überhaupt an selbstständige Arbeiten denken durfte, darauf losging, die von Knop und Schnedermann begonnene Reihe ebenso auszufüllen wie es Quadrat mit der Gmelin'schen gethan, und vielleicht ebenso schöne, ebenso merkwürdige Verbindungen zu entdecken? Schon im Jahre 1849 machte ich Versuche in dieser Richtung, die jedoch durch äussere Verhältnisse unterbrochen wurden; im Jahre 1850 — 1851 arbeitete ich bei meinem Freunde Professor Quadrat zu Brünn; meine Berufung an die böhmische Realschule zu Prag und die vielen damit verbundenen neuen Geschäfte unterbrachen mich wieder auf lange Zeit, so dass ich erst jetzt im Stande bin einen Theil meiner Arbeit vorzulegen. Was nun den Plan dieser letzteren betrifft, nur so viel: Es war wohl ursprünglich meine Absicht, nur die Knop'schen Untersuchungen weiter zu führen, da es mir bei Beginn meiner Untersuchungen gar nicht einfiel, die Resultate der Quadrat'schen Arbeit im geringsten in Zweifel zu ziehen; als ich jedoch später mit der Literatur des Gegenstandes näher bekannt wurde, entschloss ich mich den ganzen Gegenstand vorzunehmen und einer Revision zu unterziehen. Überflüssig däuchte mir dies nicht, denn im Gebiete der inductiven Wissenschaften entscheiden Wahrscheinlichkeiten, und wären sie noch so gross, nichts gegen Thatsachen; fanden sich Quadrat's Formeln bei einer neuen Untersuchung — natürlich vorgenommen mit der nöthigen Umsicht — bestätigt, so waren sie richtig, mochten sie auch noch so wunderlich aussehen. Diese Revision der Quadrat'schen Zahlen macht nun den Gegenstand vorliegender Abhandlung aus. Ich bemerke ausdrücklich, dass derselbe bei mir nur cursorischer, nur Nebenzweck war; die Hauptsache blieb mir immer die genaue Untersuchung der so interessanten, durch Knop's und Schnedermann's Arbeit angedeuteten, Reihe von Sesquicyaniden und Bicyaniden. Es mag mich dies entschuldigen, wenn ich etwa im vorliegenden Aufsatze nicht genug auf Einzelheiten eingehe; immerhin hoffe und wünsche ich, meine Arbeit möge genügend befunden werden, den Gegenstand zu erledigen. Die zweite Abtheilung

meiner Arbeit, die ich in kurzer Zeit folgen lasse, wird die merkwürdigen Verhältnisse der Sesquicyan- und Dicyanverbindungen des Platins erörtern, wie ich sie, zum Theil Knop's und Schnedermann's Andeutungen folgend, gefunden habe.

Doch muss ich, noch bevor ich zu den einzelnen Verbindungen übergehe, einen Gegenstand erwähnen, der sie alle gleichmässig betrifft: die analytischen Methoden, deren ich mich bediente. Leider fand ich keine Methode, die auf alle nachfolgenden Verbindungen mit gleich gutem Erfolge anwendbar gewesen wäre. Bolley[1]) hat vor nicht langer Zeit eine Methode beschrieben, Doppelcyanverbindungen durch Erhitzen mit einem Gemische aus schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniumoxyde zu analysiren, die er bei Ferrocyanverbindungen ganz gut befand. Ich habe sie vielmals, leider immer vergebens, angewendet: die merkwürdige Beständigkeit der Platincyanverbindungen zeigt sich darin, dass aus ihnen durch Bolley's Methode nur Platincyanür ausgeschieden wird, das dann äusserst schwer zu verbrennen ist; bei Baryum-, Strontium- und Calciumverbindungen ist sie ohnedies unanwendbar; reines salpetersaures Ammoniumoxyd scheidet, schmelzend, nur Platincyanür aus; bei stärkerem Erhitzen verbrennt zwar auch dieses, aber stossweise und mit solcher Heftigkeit, dass Verlust nicht zu vermeiden steht. Ich habe mir nach Umständen geholfen, und die Chemiker mögen urtheilen, in wie weit meine Methoden Vertrauen verdienen.

Kaliumplatincyanür.

L. Gmelin stellte dieses Salz dar, indem er ein Gemenge von Platinschwamm und entwässertem Blutlaugensalz längere Zeit in gelinder Schmelzhitze erhielt, die Masse auslaugte und das gebildete Platincyansalz vom unzerlegten Blutlaugensalz durchs Krystallisiren trennte.

Hierauf zeigte Knop, dass es sich viel bequemer auf die Weise darstellen lasse, dass man Platinchlorür mit Cyankalium zusammenbringe, wobei Chlorkalium entsteht ($PtCl + 2KCy = KPtCy_2 + KCl$). Ebenso fand Knop, dass man diese Verbindung sehr rein erhält, wenn man frisches (hydratisches) Platincyanür — bereitet aus

[1]) Bolley, über die Analyse der schwer zerlegbaren Cyanverbindungen. Liebig, Ann. LXXX, pag. 254.

unreinem Kaliumplatincyanür durch heisses Vitriolöl und Auswaschen mit heissem Wasser — in Cyankaliumlösung einträgt. Namentlich letztere Methode gibt ein treffliches Präparat.

Endlich bereitete Meillet [1]) dasselbe Salz aus Platinchlorid und Cyankalium, wobei jedoch doppelt so viel Cyankalium verbraucht wird als bei Knop's Methode und überdies viel mehr Chlorkalium nebst anderen Salzen die Mutterlauge verunreinigen hilft.

Ich habe das fragliche Salz sehr oft Male nach allen drei Methoden bereitet, ich habe Hunderte von Grammen auf einmal unter den Händen gehabt, glaube daher aus Erfahrung Folgendes sagen zu dürfen. Die Methode von Meillet verdient gar keine Empfehlung. Die Methode von Knop ist jedenfalls die bequemste, denn sie gestattet in einem Tage bedeutende Mengen Salz (bis zu mehreren hundert Grammen) chemisch rein zu erhalten, nur muss man Folgendes beachten: Vor Allem muss das Platinchlorür frei von Chlorid sein, sonst bekommt man dunkelbraune Salzlaugen, die ein sehr gefärbtes, schwer zu reinigendes Product geben [2]). Ferner ist jede Spur anderer Metalle aus den Platinspänen sorgfältig auszuziehen, ehe man sie auflöst, denn einmal zu Cyaniden geworden, hängen solche Begleiter dem Kaliumplatincyanür hartnäckig an. Endlich ist ein bedeutender Überschuss von Cyankalium zum guten Krystallisiren unentbehrlich; man übergiesse also nicht [wie Knop und Schnedermann [3]) rathen] Platinchlorür mit Wasser um Stücke von Cyankalium hinein zu werfen, bis alles gelöst ist — ich bekam einmal auf diese Art aus 140 Grammen Platinchlorür, das noch Chlorid enthielt, fast nur Kaliumplatinchlorid, sondern man bereite sich eine concentrirte kalte Lösung von Cyankalium, giesse davon in ein Becherglas ab und setze nun unter stätem Schwenken messerspitzenweise Platinchlorür hinzu; dasselbe löst sich rasch und vollkommen, die Flüssigkeit wird sehr heiss; zu rasches Einbringen von Platinchlorür ist zu meiden. Will sich das Platinchlorür nicht rasch lösen, so setzt man Cyankaliumlösung hinzu. Auf diese Weise bekam ich fast immer klare oder nur wenig trübe Lösungen, die beim Abkühlen ganz erstarrten. Der Brei wird auf ein Filter gebracht und möglichst entwässert, die Lauge wird durch Kochen mit Vitriolöl

[1]) Meillet, Nouveau Journ. de Pharm. III, p. 444.
[2]) Lieber möge das Platinchlorür überhitzt sein, also etwas Platin eingemengt halten.
[3]) Erdmann, Journ. XXXVII, 461.

zersetzt, wobei sich gelbes gallertartiges Platincyanür ausscheidet. Das abgetropfte Salz ist nach 2- bis 3maligem Umkrystallisiren zur Analyse bereit. Ich habe, wie auch Quadrat, immer Liebig'sches Cyankalium verwendet, wobei nur zu achten, dass es nicht Rhodankalium halte, was sehr dunkle Salzlaugen gibt. Um das aus der Mutterlauge erhaltene Platincyanür in Kaliumsalz zu verwandeln, kocht man es mit Wasser aus, filtrirt es ab (leider geht es sehr stark durchs Filter durch), übergiesst es mit wenig heissem Wasser und gibt vorsichtig reines Cyankalium hinzu, bis alles gelöst ist; die Lösung ist klar und nahezu farblos, sie gibt gleich bei der ersten Krystallisation treffliches, fast chemisch reines Product. Die Methode von Gmelin ist leider umständlich und im Grossen unanwendbar; zu optischen Versuchen sollte man (glaube ich) das Salz immer nach derselben bereiten, denn der Auszug der Schmelze ist vollkommen farblos; mischt man denselben mit gleichviel Alkohol von 80% und filtrirt nach 24 Stunden (um Blutlaugensalz zu scheiden) ab, so gibt die Lösung freiwillig verdampfend Krystalle, deren Trichroismus so rein und auffallend ist (namentlich das milchige Blau), dass sie neben den Krystallen der Knop'schen Salze fast grünlichblau, die letztern mehr gelb aussehen.

Die krystallographischen und optischen Eigenschaften des Salzes sind so bekannt, dass ich nichts hinzuzufügen habe; nur habe ich bemerkt, dass die Axenfarbe des Salzes eigentlich ein blasses bräunliches Kirschroth ist (wie schwefelsaures Manganoxyd). Ich sah dies besonders deutlich an Krystallen, die sich aus einer Lösung von 200 Grammen Salz beim Abkühlen gebildet hatten und gegen 2 Millimeter dick waren; die gewöhnlichen Krystalle sind zu dünn, um diese Beobachtung zu gestatten.

Das Gmelin'sche Salz ist bereits von L. Gmelin, Rammelsberg, Quadrat und Schrötter mit übereinstimmenden Resultaten analysirt worden, ich habe daher nur die Salze analysirt, welche nach den beiden Methoden von Knop erhalten werden und von denen das erste nach Quadrat $Pt_5 Cy_{11} K_6 + 22$ aq ist.

I. 1·615 Grm. Salz nach der ersten Knop'schen Methode bereitet (nur zweimal umkrystallisirt) verloren in 24 Stunden über Schwefelsäure 0·152 Grm. = 9·41 pCt. [1]), ferner bei + 100° C.

---

[1]) Das einfach gewässerte Salz, welches durch Wasserentziehung aus dem dreifach gewässerten entsteht, ist kreidig, undurchsichtig und blass lillafarben, dabei

getrocknet 0·051 Grm. = 3·16 pCt. (zusammen 12·57 pCt.), und endlich bei + 180° C. noch 0·001 Grm. = 0·06 pCt.; zusammen 0·204 Grm. = 12·63 pCt.

Dieselbe Menge Salz, mit Schwefelsäure durchgeglüht, gab 1·379 Grm. Pt + KO . SO_3 = 85·39 pCt. Die Masse wurde zerrieben und mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht; es blieben 0·720 Grm. Platin = 44·58 pCt. Somit verbleiben 0·659 Grm. KO . SO_3, entsprechend 18·29 pCt. Kalium.

II. 2·052 Grm. Salz nach Knop's zweiter Methode (Pt Cy gelöst in KCy), nur einmal umkrystallisirt, verloren über Schwefelsäure 0·186 Grm. = 9·06 pCt., bei + 100° C. 0·074 Grm. = 3·61 pCt., zusammen 0·260 Grm. = 12·67 pCt., bei 200° noch 0·004 Grm. = 0·20 pCt.; im Ganzen 0·264 Grm. = 12·87 pCt.

Dieselbe Menge Salz gab 1·752 Grm. Pt + KO . SO_3 (= 85·38 %) und 0·7705 Pt = 44·59 pCt. Daher verbleibt KO . SO_3 = 0·837 Grm. entsprechend 18·28 pCt. Kalium.

Man sieht, dass beide Salze fast genau dieselben Resultate gaben, wiewohl das erstere nach Quadrat $K_6 Pt_5 Cy_{11}$ + 22HO, das zweite nach Gmelin, Knop, Rammelsberg Pt Cy_2 K + 3HO ist. Auch ist bei beiden die Menge Pt + KO . SO_3 der theoretischen (85·71 pCt. nach KPtCy_2 + 3aq gerechnet) so nahe als möglich.

III. 2·360 Grm. Salz nach Knop's erster Methode (noch einmal aus verdünntem Alkohol krystallisirt) verloren im Ganzen 0·311 Grm. = 13·18 pCt. Wasser.

1·705 Grm. desselben Salzes (wasserfrei) gaben 1·665 Grm. Pt + KO . SO_3 = 97·65 pCt. (nach K Pt Cy_2 97·90 pCt.), davon waren 0·875 Grm. = 51·32 pCt. Platin, wesshalb 0·790 Grm. KO . SO_3 entsprechend 20·77 pCt. Kalium.

Die Resultate sind nun

wasserfrei:

	Berechnet: KPtCy_2	Gefunden:	Berechnet: $K_6Pt_5Cy_{11}$
Pt	99 = 52·11	51·32	495 = 48·77
Cy	52 = —	—	286 = —
K	39 = 20·53	20·77	234 = 23·05
	190		1015

behält es die Form der ursprünglichen Krystalle. Bei und über + 100° C. werden die Krystalle orangefarb.

Gewässert:

Berechnet:		Gefunden:			Berechnet:
$KPtCy_2 + Aq + 2aq$					$K_6Pt_5Cy_{11} + 22aq$
Pt 99 = 45·62		44·58 — 44·59			495 = 41·11
Cy 52 = —					286 = —
K 39 = 17·97		18·29 — 18·28			234 = 19·44
Aq 9 = 4·15	12·44	3·22 } 12·63	3·81 } 12·87	13·18	189 = 15·70
2aq 18 = 8·29		9·41	9·06		
217					1209

Aus den angeführten Analysen geht nun, glaube ich, unleugbar hervor, dass das fragliche Salz unter allen Umständen der Formel $KPtCy_2 + HO + 2HO$ entspricht; ich habe zwar in Nr. I und II um 1 pCt. zu wenig Platin gefunden (offenbar, da das Salz noch nicht genug gereinigt war), aber immer noch ist die Abweichung von Quadrat's Formel zu gross, um diese als zulässig erscheinen zu lassen. Ich zog das Durchglühen mit Schwefelsäure dem Glühen mit Salmiak vor, da man bei ersterem wenigstens jederzeit erkennen kann, ob und was für einen Verlust man erlitten hat, namentlich wenn man (wie ich) den Tiegel während des Verjagens der Säure nicht mit seinem Deckel sondern mit einem Uhrgläschen zugedeckt hält. Beim Glühen mit Salmiak erfährt man erst nach Beendigung der Analyse, ob mit den Massen Salmiakrauch, die aufsteigen, nicht auch Chlorkalium und Platin entwichen sind. Die Methode von Bolley fand ich leider auch hier nicht praktikabel.

Natriumplatincyanür.

Dieses Salz habe ich nur einmal dargestellt. Krystallisirtes reines Baryumplatincyanür (nach Quadrat's Methode bereitet) wurde in wenig heissem Wasser gelöst, mit einem Überschusse von Glaubersalzlösung vermischt, nun das 10fache Volumen einer Mischung von gleichviel Äther und Weingeist zugesetzt und nach mehrstündigem Absitzen filtrirt. Die klare Lösung zuerst an der Luft, dann im Vacuum über Schwefelsäure verdampft, verwandelte sich bis auf den letzten Tropfen in schöne farblose lebhaft glasglänzende Prismen von etwa 8 Millimeter Länge und 1 Millimeter Dicke. Sie wurden ganz wie die vorige Verbindung analysirt.

IV. 1·6535 Grm. Krystalle verloren bei + 100° C. 0·225 Grm. = 13·61 pCt. Wasser, bei + 210° C. noch fernere 0·004 Grm. = 0·24 pCt.; zusammen also 0·229 Grm. = 13·85 pCt. Wasser.

Dieselben gaben mit Schwefelsäure geglüht 1·395 Grm. $Pt + NaO . SO_3$ = 84·37 pCt. (die Formel $PtNaCy_2 + 3$ aq erfordert davon 84·58 pCt.).

Darin waren 0·804 Pt = 48·62 pCt., folglich 0·591 $NaO . SO_3$ = 11·58 pCt. Natrium.

Berechnet:	Gefunden:	Berechnung nach Quadrat:
$PtCy_2Na + 3Aq.$		$Pt_5Cy_{11}Na_6 + 28HO$
Pt = 99 = 49·25	48·62	495 = 42·27
Cy = 52 = —	—	286 = —
Na = 23 = 11·44	11·58	138 = 11·78
Aq = 27 = 13·43	13·85	252 = 21·50
201		1171

Ammoniumplatincyanür.

Dieses Salz bereitet Quadrat durch Vermischen von Kaliumplatincyanür mit überschüssigem schwefelsaurem Ammoniumoxyde, Eindampfen der gemischten Lösung und Ausziehen der trockenen Masse mit einem Gemische von Äther und Alkohol. Es lässt sich auch auf die Art erhalten, dass man Baryumplatincyanür löst und mit einem Gemisch von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak fällt; das Filtrat liefert langsam verdampfend bis zum letzten Tropfen schöne Krystalle. Letztere Methode empfiehlt sich dadurch, dass das Baryumsalz wegen seiner grossen Krystallisirbarkeit leicht vollkommen rein zu erhalten ist; bei der Methode von Quadrat können immer Spuren von Kaliumsalzen mitgenommen werden. Indess erhält man nach beiden Methoden ein Präparat von gleicher Schönheit, bestehend aus tief citronengelben bis zu 50—80 Millimeter langen, aber immer nur dünnen Prismen, die meistens strahlig divergiren und jenen prächtigen blauen Flächenschiller, der allen gelben Salzen dieser Gruppe eigen ist, in hohem Grade zeigen. Die Axenfarbe dieses Körpers habe ich noch nicht beobachten können. Das Salz braucht etwa eine seinem Gewichte gleiche Menge kalten Wassers zur Lösung, von absolutem Alkohol noch weniger, es krystallisirt daher nur durch Verdampfen. Lässt man sehr concentrirte Lösungen dieses Salzes, die mit Ätzammoniak versetzt wurden, im Wasserbade verdampfen, so bilden sich darin farblose durchsichtige Nadeln mit demselben prächtig lasurblauen Schiller, der dem gelben Salze eigen ist; wie man sie jedoch aus der Flüssigkeit nimmt, werden sie alsbald gelb. Knop, der diese

Erscheinung zuerst sah, erklärt sie durch Wasserverlust [1]), ist also der Ansicht, dass die weissen Krystalle mehr Wasser enthalten als die gelben; Quadrat [2]) dagegen ist der Meinung, die gelbe Färbung sei durch Verlust an Ammoniak bedingt, wofür allerdings scheinbar der von Quadrat beobachtete Umstand spricht, dass die an der Luft gelb gewordenen weissen Krystalle in einer Atmosphäre von Ammoniakgas wieder weiss werden, was auch mit solchen Krystallen geschieht, die schon ursprünglich gelb waren [3]). Ich habe aber noch einen Umstand entdeckt, der mich auf die Spur einer andern Erklärung brachte. Bringt man eine abgewogene Portion frischer, glänzend gelber, durchsichtiger Krystalle unter eine Glocke mit Ätzkalk, auf den man Ätzammoniak getropft, so werden die Krystalle bald rein weiss, aber trübe, und wiewohl vollkommen trocken, erleiden sie doch einen merklichen Gewichtsverlust (von 4—5 pCt.). Diese Erscheinung widerspricht offenbar der Erklärung von Knop. Bringt man nun diese weiss gewordenen Krystalle an die Luft, so werden sie (wiewohl nur langsam) wieder gelb, stellt man sie aber über Schwefelsäure, so bleiben sie weiss. Letzterer Umstand schliesst offenbar die Erklärung von Quadrat aus, denn über Schwefelsäure müsste doch offenbar Ammoniak leichter verloren gehen als an blosser Luft. Ich glaube folgende Erklärung geben zu dürfen: das gelbe durchsichtige Salz ist $PtCy_2 (NH_4) + 2Aq$, das weisse Salz, welches aus ammoniakalischen gesättigten Lösungen anschiesst und in welches die gelben Krystalle in einer Ammoniak-Atmosphäre übergehen, ist $Pt Cy_2 (NH_4) + Aq$. Dass das gelbe Salz in einer Ammoniak-Atmosphäre, obwohl weiss werdend, nicht Wasser aufnimmt sondern abgibt, zeigt der Gewichtsverlust und das Trübwerden; die Wasserentziehung erfolgt offenbar durch die mächtige Affinität des trockenen Ammoniaks zum Wasser. An der Luft zieht natürlich das durch Ammoniak halb entwässerte Salz sein zweites Wasseratom wieder an und wird gelb, was über Schwefelsäure nicht geschehen kann, daher es da weiss bleibt. Bei 100° verlieren beide Salze, das gelbe und das weisse, ihr Wasser, jedoch nicht vollständig, was erst bei etwa

---

[1]) Knop, Erdm. Journ. XXXVII, p. 469.

[2]) Quadrat, Wien. Sitzb. d. math.-naturw. Cl. III, p. 15.

[3]) Dass die weissen Krystalle auf blaues Lakmuspapier gelegt, dieses beim Gelbwerden röthen, habe ich nicht beobachtet.

150° geschieht, und sind nun beide schön milchweiss oder perlfarbig. Wenn das Salz beim Trocknen eine braune Farbe annimmt, wie Quadrat angibt und ich auch öfters beobachtet habe, so sind daran nur die Verunreinigungen des käuflichen Äthers und absoluten Alkohols Schuld. Das reine Salz wird, wie gesagt, schön milchfarbig; löst man es in diesem Zustande in absolutem Alkohol und lässt die Lösung im Vacuum über Vitriolöl verdampfen, so schiessen am Rande des Gefässes Krusten von strahlig gruppirten farblosen Nadeln an, die am Ende das ganze Gefäss mit einem Netze überziehen, und einen trefflichen violettlich-milchigen Schein zeigen, aber an der Luft sehr rasch gelb werden. Ob diese Krystalle etwa wasserfreies Ammoniumplatincyanür sind oder aber das weisse Salz $PtCy_2(NH_4) + Aq$, welches durch Ammoniakdampf aus dem gelben entsteht, habe ich aus dem genannten Grunde nicht entscheiden können, will jedoch trachten diesen Umstand zu eruiren.

Meine analytischen Resultate sind folgende:

V. 1·105 Grm. lufttrockene gelbe Krystalle verloren bei + 100° C. 0·099 Grm. Wasser = 8·96 pCt., bei + 200° C. noch 0·012 Grm.; im Ganzen also 0·111 Grm. = 10·05 pCt.

Dieselbe Quantität Salz hinterliess geglüht 0·577 Grm. Platin = 52·22 pCt. Berechnet man diese 0·577 Grm. Platin auf das wasserfreie (bei 200° getrocknete) Salz, so entsprechen sie 58·05 pCt. (Das Salz wurde beim Trocknen bräunlich, es waren grosse dicke Krystallkrusten vom Rande.)

VI. 0·961 Grm. Krystalle, die in einer trockenen Ammoniak-Atmosphäre weiss und trüb geworden waren, verloren binnen 24 Stunden über Schwefelsäure 0·028 Grm. = 2·91 pCt., bei + 100° C. fernere 0·010 Grm., bei + 210° C. noch 0·011 Grm.; im Ganzen also 0·049 Grm. = 5·10 pCt.

Dieselbe Quantität Salz gab geglüht 0·537 Grm. = 55·88 pCt. Platin. Auf das wasserfreie Salz bezogen, entsprechen diese 0·537 Grm. Platin = 58·88 pCt.

Es dürfte wohl dem mit den Eigenschaften unserer Verbindungen weniger Bekannten gewagt erscheinen, eine Verbindung, die als Platincyanür mit Ammoniumcyanür betrachtet werden mag, bei + 210° C. zu trocknen; doch ich habe mich überzeugt, dass das Salz selbst bei + 250° C. getrocknet unverändert bleibt, indem es in Wasser gelöst wieder die glänzenden gelben Prismen anschiessen

lässt. Erst über + 300° C. zerfällt es in Platincyanür und entweichendes Ammoniumcyanür.

Die Vergleichung mit den Formeln steht also:

	Berechnet: NH_4PtCy_2	Gefunden:	Berechnet: $(NH_4)_6Pt_5Cy_{11}$
Pt	= 99 = 58·58	58·05 — 58·88	495 = 55·68
Cy	= 52 = 30·77	—	286 = 32·17
NH_4	= 18 = 10·65	—	108 = 12·15
	169		889

	Berechnet: $NH_4PtCy_2 + aq$	Gefunden:	$NH_4PtCy_2 + 2aq$	Gefunden:
Pt	= 99 = 55·62	55·88	99 = 52·94	52·22
Cy_2	= 54 = —	—	52 = —	—
NH_4	= 18 = —	—	18 = —	—
aq	= 9 = 5·01	5·10	18 = 9·63	10·05
	178		187	

Bariumplatincyanür.

Die Darstellung dieser schönen Verbindung habe ich sehr oft unternommen, und zwar nach verschiedenen Methoden, jedoch immer mit gleichem Erfolge, d. h. mit Erlangung von Producten, die alle von Quadrat angegebenen Eigenschaften besassen. Schon im Jahre 1849 konnte ich Herrn Sectionsrath Haidinger Krystalle dieser Verbindung mittheilen, nach Quadrat's Methode bereitet, an denen Messungen gelangen, zu denen die früheren Krystalle nicht hingereicht hatten. Quadrat stellte das Salz durch Kochen von Kupferplatincyanür mit Ätzbaryt und Abscheidung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure dar. Ich habe auch bedeutende Quantitäten des Salzes durch Sättigung von Platincyanwasserstoff mit kohlensaurem Baryt bei Siedehitze dargestellt, und zwar zu wiederholten Malen, ohne an dem erhaltenen Präparate einen Unterschied von dem Quadrat'schen finden zu können, etwa mit Ausnahme einer lichter gelben Farbe; doch auch dieser Umstand ist sicher nur zufällig, da einestheils auch bei Quadrat's Methode (wie mich vielfache Erfahrung lehrte) nicht immer ganz gleich aussehende Producte resultiren, anderntheils einmal durch Sättigung von Platinblausäure, die noch etwas Schwefelkupfer suspendirt enthielt, mit kohlensaurem Baryt Krystalle erhalten wurden, die sich durch eine tiefe glänzende bräunlichgelbe Farbe auszeichneten, bei welcher der zeisiggrüne Axenschimmer fast ganz

zurücktrat, dagegen der blaue Flächenschiller, complementär gehoben, besonders hervortrat. Den sonstigen Eigenschaften des Salzes, wie sie Quadrat gefunden, habe ich nichts besonderes hinzuzufügen. Beim Erwärmen auf + 100° C. wird das Salz schön bräunlich-orangenfarben und undurchsichtig, wobei es genau die Hälfte seines Wassers verliert, der blaue Schiller aber bleibt. Schon über Schwefelsäure verliert es langsam diese erste Hälfte seines Wassers. Bei + 140° bis + 150° C. verliert es alles Wasser und wird rein weiss mit einem Stich ins Grünliche, oder mit schwachen indigoblauen Streifen durchzogen. In diesem Zustande ist es äusserst empfindlich gegen Feuchtigkeit, und muss bedeckt rasch gewogen werden; angehaucht läuft es sofort mit der tiefsten Feuerfarbe an. Die Analysen machte ich zum Theil nach der Methode von Quadrat, nämlich durch mehrmaliges Ausglühen mit Salpetersäure, Zerreiben des Rückstandes von Baryt und Platin, Auskochen mit verdünnter Salpetersäure, Abfiltriren des Platins und Fällen des Baryts mit Schwefelsäure. Diese Methode gibt nur bei grosser Vorsicht annähernde Resultate, denn erstens decrepitirt das vorläufig für sich verglühte Salz beim Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen immer mehr oder weniger heftig, indem der Kohlenstoff durch das Barytnitrat verbrennt; nur bei sehr geräumigen Tiegeln ist Verlust zu vermeiden[1]); zweitens ist der Glührückstand auch nach heftigem Glühen nie Platin und Baryt (wie man sich durch Wägen überzeugen kann, wo man immer mehr findet, als dem entspräche), sondern zum Theil Platinoxydbaryt. Desshalb darf man nicht mit Salzsäure auskochen, weil sich Platinoxyd lösen könnte, andererseits muss man befürchten, durch Säuren nicht allen Baryt auszuziehen. Dennoch weichen meine auf diese Art angestellten Versuche von der Quadrat'schen Formel $Pt_5\ Cy_{11}\ Ba_6 + 22HO$ weit genug ab, und nähern sich der Formel $Pt\ Cy_2\ Ba + 2HO + 2HO$ hinlänglich, um letztere weitaus wahrscheinlicher zu machen. Das aus Platinblausäure bereitete Salz analysirte ich durch Fällen mit kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren, Waschen und Glühen des kohlensauren Baryts und Eindampfen des Filtrats im Wasserbade zur Trockne, worauf der Rückstand (Ammoniumplatincyanür) möglichst ohne Verlust in den Platintiegel gebracht und geglüht das Platin ergab.

[1]) Auch ist der Verlust desto grösser, je grössere Quantitäten man zur Analyse nimmt.

Die analytischen Resultate sind nun folgende:

VII. 0·8515 Grm. ausgezeichnete Krystalle nach Quadrat bereitet (in dessen eigenem Laboratorium zu Brünn) verloren bei + 200° C. 0·1245 Grm. = 14·62 pCt. Wasser.

Dieselben gaben mit Salpetersäure geglüht und ferner nach obiger Angabe behandelt 0·3225 Grm. = 37·87 pCt. Platin und 0·379 Grm. BaO. SO_3, entsprechend 26·24 pCt. Baryum.

VIII. 2·952 Grm. Salz nach Quadrat (andere Bereitung) in kleinen aber reinen Krystallen verloren bei + 100° C. 0·216 Grm. = 7·32 pCt., bei + 165° C. 0·208 Grm. = 7·04 pCt.; im Ganzen daher 0·424 Grm. = 14·36 pCt. Wasser. Die Analyse durch Glühen mit Salpetersäure ging trotz aller Vorsicht verloren.

IX. 2·735 Grm. von der vorigen Substanz gaben bei + 170° C. 0·394 Grm. = 14·41 pCt. Wasser und 1·035 Platin = 37·84 pCt. Die Baryumbestimmung ward durch einen Unfall vereitelt.

X. 2·5825 Grm. (schöne lichtgelbe Krystalle aus Platincyanwasserstoff und kohlensaurem Baryt bereitet) gaben bei + 100° C. 0·190 Grm. = 7·36 pCt., bei + 190° C. 0·180 Grm. = 6·97 pCt. Wasser; im Ganzen 0·370 Grm. = 14·33 pCt.

XI. 2·5785 Grm. desselben Materials gaben bei + 100° C. 0·185 Grm. = 7·17 pCt., bei + 190° C. 0·182 Grm. = 7·06 pCt. Wasser; im Ganzen also 0·367 Grm. = 14·23 pCt.

XII. 2·854 Grm. desselben Productes wie X und XI gaben durch Fällung mit Ammoniumoxyd und Carbonat, Filtriren, Eindampfen und Glühen 1·104 Grm. Platin = 38·68 pCt. Der kohlensaure Baryt wog 1·0965 Grm., entsprechend 26·78 pCt. Baryum.

Die Vergleichung mit der Theorie steht nun also:

Berechnet nach Quadrat:		
$Ba_6Pt_5Cy_{11} + 22HO$		
Pt	= 495	= 35·53
Cy	= 286	—
Ba	= 414	= 29·72
HO	= 198	= 14·21
	1393	

Berechnet:		
$BaPtCy_2 + 2HO + 2Aq$		
99	= 38·67	
52	= —	
69	= 26·95	
36 = {18	= 7·03	} 14·06
{18	= 7·03	
256		

Gefunden: a) Salz nach Quadrat.	Gefunden: b) Salz aus $HPtCy_2$.
37·87 — 37·84	38·68
—	—
26·24	26·74
14·62 — 7·04 / 7·32 } 14·36 — 14·41	6·97 / 7·36 } 14·33 — 7·06 / 7·17 } 14·23

Ich glaube diese Zahlen, wenn auch gewiss in geschickteren Händen grösserer Genauigkeit fähig, reichen wohl hin zu zeigen, dass unser Salz unter allen Umständen der Formel $Pt\,Cy_2\,Ba + 2HO + 2Aq.$ entspricht.

Da das Baryumplatincyanür von allen hierher gehörigen Verbindungen am leichtesten krystallisirt (es braucht bei + 16° C. nach Quadrat 33 Theile Wasser zur Lösung), so dient es wohl am zweckmässigsten, um sich die übrigen Salze schnell und rein zu bereiten, indem man eine abgewogene Quantität desselben durch eine genaue äquivalente Menge des betreffenden Sulfates oder Carbonates fällt, und das Filtrat ohne weiters zum Krystallisiren hinstellt. Ich habe auf diese Art immer Lösungen erhalten, die, bis zum letzten Tropfen verdunstend, reines Salz hinterliessen. Nur ein lästiger Theil ist bei der Bereitung des Baryumsalzes, nämlich das vollständige Auswaschen des Kupferplatincyanürs, welches bei nur einigermassen grösseren Quantitäten (über 100 Grammen) wegen der schleimigen Beschaffenheit dieses Productes wochenlang dauert. Decantiren geht nicht an, weil sich der betreffende Körper nur aus Salzlösungen klar setzt, in reinem Wasser aber immer zum grossen Theile suspendirt bleibt. Ich habe direct aus Kaliumplatincyanür die Baryumverbindung auf folgende Weise in kürzester Zeit ganz rein erhalten. Man löst das Kaliumsalz in möglichst wenig kaltem (oder mässig warmem) Wasser und fügt zuerst (unter Vermeidung übermässigen Erwärmens, was Platincyanür ausscheiden würde) eine äquivalente Menge reiner Schwefelsäure (auf 100 Salz 23 Säurehydrat) und dann das 10fache Volumen starken (80procentigen) Alkohol hinzu; Zusatz von etwas Äther befördert die vollständige Fällung des Kalisulfates. Man stellt die Mischung auf einige Stunden in kaltes Wasser; das schwefelsaure Kali setzt sich fast gänzlich ab, die abfiltrirte Flüssigkeit wird auf $\frac{1}{3}$ abdestillirt, mit Wasser vermischt und kochend mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das Product ist vollkommen rein, denn die Spuren

von Kalisalz, die der Alkohol aufnimmt, bleiben vollkommen in der Mutterlauge. Schon Quadrat fand, dass aus Kaliumplatincyanür vermittelst Weingeist und Schwefelsäure ziegelrothe zerfliessliche Nadeln erhalten werden, ohne jedoch zu erkennen, dass diese Platincyanwasserstoff sind.

Strontiumplatincyanür.

Quadrat erhielt dieses Salz durch Kochen der Kupferverbindung mit Strontianwasser in gelben Blättchen, die beim Erhitzen blaugrün, hernach gelbroth wurden; eine Analyse stellte er nicht an. Wir werden gleich sehen, dass die von Quadrat gesehene Form dieses Salzes nicht seine gewöhnliche ist. Als ich mich schon vor längerer Zeit vergeblich bemühte, durch Vermittlung des Kupfersalzes das schöne kupferrothe Salz, welches Knop für Kaliumplatinsesquicyanid bestimmte, L. Gmelin aber für Dicyanid hält, in die entsprechenden Baryum-, Strontium-, Calcium- u. s. w. Verbindungen zu überführen, ganz so wie Quadrat bei den Cyanürverbindungen that, erhielt ich durch Kochen des schön grünen Niederschlages, den das kupferrothe Sesquicyanid in Kupfersalzen gibt, mit unzureichendem Strontianwasser ein Salz in grossen milchweissen, perlglänzenden Krystallblättern, das ich ohne weiteres für Strontiumplatinsesquicyanid nahm, da das Monocyanid nach Quadrat gelb sein sollte; als ich jedoch reinen, aus Kupferplatincyanür bereiteten Platincyanwasserstoff mit kohlensaurem Strontian kochend sättigte und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdampfen liess, sah ich zu meinem nicht geringen Erstaunen grosse dicke Tafeln anschiessen, ganz von der schönen Milch- oder Perlfarbe des vermeinten Cyanids, welches nun freilich als Cyanür sich erwies. Jene grossen Krystalle waren im Vacuum vollkommen milchfarben, an der Luft nahmen sie bald durch und durch einen zarten violettlichen Ton an. Bei einer zweiten Bereitung in viel grösserer Quantität, jedoch mit nicht ganz reinem Platincyanwasserstoff, erhielt ich eine Masse Krystalle von mehr prismatischem Habitus und gelblicher Farbe, jedoch mit violettem, milchigem Schimmer in axialer Richtung; aus der Mutterlauge dieser letzteren Krystalle (welche offenbar eine wiewohl geringe Menge Strontiumrhodanür enthielt, da sie mit eisenhaltigem Bittersalz gefällt, nach einiger Zeit lichtblutroth gefärbt wurde) schossen im Exsiccator noch zahlreiche, vollkommen farblose, durchsichtige

Krystalle an, die in axialer Richtung schönen rothvioletten Milchschein zeigen, und in ihrer Gestalt ganz der gewöhnlichsten Arragonitcombination (Prisma, Doma und verticales Pinakoid) gleichen, daher wohl orthorhombisch sind. Es ist daher das Strontiumplatincyanür ohne Zweifel in reinem Zustande wasserhell; dass es sich mir meistens in trüben Krystallen zeigte, ist um nichts sonderbarer als das Eintreffen derselben Erscheinung (bald wasserhelle, bald trübe Krystalle) bei so vielen anderen Salzen. Endlich bereitete ich das Salz auch durch Kochen von Kupferplatincyanür (aus Kaliumplatincyanür und Kupfervitriol) mit Strontianwasser, und erhielt wieder (wie aus dem Cyanidsalze) weisse perlglänzende Blätter. Nur bildete sich mir im letzten Falle ringsherum eine Kruste undeutlicher gelber Krystalle, die jedoch, auf Papier gelegt, über Nacht weiss wurden, so dass ich nicht einmal bestimmen konnte, ob das gelbe Salz mehr oder weniger Wasser enthält als das weisse. Wahrscheinlich begünstigt der kleine Überschuss von Strontian, der im letzten Falle selbst bei Anwendung von Kohlensäure zurückbleibt, die Bildung eines andern Hydrates.

Die schönen milchfarbigen oder auch durchsichtigen Krystalle aller angeführter Bereitungen werden über Schwefelsäure im Exsiccator binnen 24 Stunden prachtvoll purpurviolett, wie eine Lösung von übermangansaurem Kali, und nehmen zugleich einen goldgrünen metallischen Oberflächenschiller an; diese Veränderung ist jedoch nur oberflächlich, denn an freier Luft nehmen die Krystalle in wenigen Tagen wieder vollkommen ihr früheres Ansehen an. Auch eine Lösung des Salzes in heissen Gefässen umgeschwenkt, überzieht diese mit violettpurpurner, goldgrünglänzender Kruste. Ohne Zweifel entspricht dieser Farbe eine eigene Hydratationsstufe, und bei genügendem Material nebst etwas Geduld dürfte es gelingen, sie in Krystallen zu erhalten; ich will dies später nachholen, wenigstens den Wassergehalt des purpurnen Salzes bestimmen. Bei $+ 100^{0}$ C. wird das Salz durch und durch trüb und nimmt eine tiefe Orangenfarbe an, tiefer als das trockene Baryumsalz, zugleich übergeht der goldgrüne Flächenschiller in einen lasurblauen. Bei $+ 150^{0}$ wird das Salz weiss und wasserfrei, ist jedoch wie das Baryumsalz unter denselben Umständen so empfindlich gegen Feuchtigkeit, dass es, angehaucht, im Momente schwärzlich purpurfarben anläuft.

Die Analyse geschah, wie (zum Theil) beim Baryumsalz, durch Fällen mit Ammoniumoxyd und Carbonat, Wägen des Niederschlages

und Glühen des eingedampften Filtrates. Die analytischen Data sind folgende:

XIII. 2·208 Grm. lufttrockenes Salz, aus Platincyanwasserstoff bereitet, in grossen milchweissen Tafeln, verloren bei + 100° C. 0·258 Grm. = 11·68 pCt., bei + 215° C. 0·180 Grm. = 8·16 pCt.; im Ganzen 0·438 Grm. = 19·84 pCt. Wasser.

XIV. 2·103 Grm. von derselben Bereitung blieben über Nacht bei bedecktem Tiegel im Exsiccator, und waren Morgens mit einer zarten, prachtvoll purpurvioletten Haut von goldgrünem Metallglanze überlaufen. Eine Partie dieser veränderten Krystalle in ein Röhrchen mit gut schliessendem Korke gefüllt, war Tags darauf wieder violettlich-milchfarben und vom früheren Glanze. Obige 2·103 Grm. verloren bei + 240° C. 0·393 Grm. = 18·69 pCt. Wasser. Die Analyse wie gesagt; Platin ging verloren. SrO CO_2 wog 0·652 Grm. = 18·43 pCt. Strontium.

XV. 1·596 Grm. Salz von anderer Bereitung, etwas gelblich und feucht, gab bei + 100° C. 0·206 Grm. = 12·91 pCt., bei + 200° C. 0·113 Grm. = 7·08 pCt.; im Ganzen 0·319 Grm. = 19·99 pCt. Wasser; ausserdem 0·650 Grm. Platin = 40·73 pCt.

XVI. 1·9585 Grm. Salz nach Quadrat bereitet, entliessen bei + 100° C. 0·231 Grm. = 11·79 pCt., bei + 220° C. 0·1545 Gm. = 7·89 pCt.; im Ganzen 0·3855 Grm. = 19·68 pCt. Wasser. Das Platin wog 0·800 Grm. = 40·85 pCt.; der kohlensaure Strontian wog 0·6015 Grm. = 18·26 pCt. Strontium.

	Berechnet:		Gefunden:
	$SrPtCy_2 + 2HO + 3Aq.$		
Pt	= 99 = 41·25		40·85 — 40·73
Cy	= 52 = —		—
Sr	= 44 = 18·33		18·26 — 18·43
2 HO	= 18 = 7·50	18·75	8·16, 11·68 } 19·84 — 7·89, 11·79 } 19·68 — 7·08, 12·91 } 19·99 — — 18·69
3 Aq	= 27 = 11·25		
	240		

Da Quadrat das vorstehend beschriebene Salz nicht analysirt hat, so kann auch kein Vergleich zwischen seiner Formel und meinen Resultaten stattfinden, ausser wenn man meine Zahlen auf wasserfreies Salz reducirt.

In Nro. XIV entsprechen die 2·103 Grm. Krystalle 1·710 Grm. wasserfreien Salzes; daraus wurden erhalten 0·652 Grm. SrO. CO_2 entsprechend 22·62 pCt. Strontium in wasserfreiem Producte.

In Nro. XV gaben 1·596 Grm. Krystalle 1·277 wasserfreies Salz, darinnen 0·650 Grm. Platin, entsprechend 50·90 pCt. desselben.

In Nro. XVI gaben 1·9585 Grm. Krystalle 1·573 wasserfreies Salz, davon resultirten 0·800 Grm. Platin = 50·86 pCt. des wasserfreien Salzes und 0·6015 Grm. SrO. CO_2 = 22·75 pCt. desselben.

Der Vergleich steht nun also:

Nach $SrPtCy_2$	Gefunden:	Nach $Sr_6Pt_5Cy_{11}$
Pt = 99 = 50·77	50·86 — 50·90	495 = 47·37
Cy = 52 = —	—	286 = —
Sr = 44 = 22·56	22·62 — 22·75	264 = 25·26
195		1045

Gewiss merkwürdig ist der Reichthum dieses Salzes an verschiedenen Hydratationsstufen; mit Bestimmtheit kann man wenigstens vier derselben annehmen: eine gelbe, blauschillernde, die Quadrat erhielt, und ich wenigstens zu Gesichte bekam; die farblose mit violettem axialem Scheine, hier analysirt und beschrieben; die purpurne mit Goldglanze; die orangenbraune mit blauem Schiller (bei 100°). Sicherlich müsste es bei hinlänglichem Material gelingen, alle in Krystallen zu erhalten.

Calciumplatincyanür.

Auch dieses bereits von Quadrat beschriebene und analysirte Salz habe ich sowohl nach der Quadrat'schen Methode (aus Kupferplatincyanür und Ätzkalk) als auch durch Sättigung von Platincyanwasserstoff mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Ich muss gestehen, dass ich letzterer Methode, was Schnelligkeit und Reinheit betrifft, den Vorzug gebe, namentlich da man sich — wie oben beim Baryumsalze gezeigt worden — den Platincyanwasserstoff direct aus Kaliumplatincyanür durch Schwefelsäure und Weingeist so rein darstellen kann, als er überhaupt nur zu dieser Operation nöthig ist. Als ich eine beträchtliche Quantität, nach der zweiten Methode bereitet, in einer tiefen Schale verdunsten liess, erhielt ich, ausser gelben Krystallkrusten, die ringsum den Rand bedeckten, am Boden eine Anzahl prächtiger Krystalldrusen, bestehend aus concentrisch gruppirten

Prismen von nahe 25 Millimeter Länge, an Schönheit des Trichroismus dem Baryumsalz wenig nachgebend, nur mit mehr grünlichem Grundton als letzteres. Die farbigen Säume an Gegenständen gesehen, durch die Prismenkanten dieses und noch mehr des Baryumsalzes, schienen mir sehr breit und lebhaft, doch mag ich — da hier nur Messungen Werth haben — nichts bestimmteres darüber aussagen.

Das nach Quadrat dargestellte Salz bildete Krusten, locker zusammengewebt aus schwefelgelben oder bräunlichgelben Nadeln; doch erhielt ich aus Platinblausäure ähnliche Producte, wesshalb der Unterschied als zufällig zu betrachten sein wird.

Bei + 100° C. wird das Salz blassrosenroth, bei + 150° C. weiss und wasserfrei. Eine concentrirte Lösung des Salzes, auf heissen Flächen rasch verdampfend, gibt ihnen einen tiefrosenrothen Überzug; durch Abdampfen der gesättigten Lösung etwas unter + 100° C. dürfte wohl die rosenrothe Verbindung ($Ca\ Pt\ Cy_2 + 2HO$) in Krystallen zu erhalten sein. Die gelbe Verbindung ist

$$Ca\ Pt\ Cy_2 + 2HO + 3Aq.$$

Man sieht, dass die Formeln des Strontium- und Calciumsalzes genau correspondiren. Darauf bezügliche krystallographische Untersuchungen dürften von Interesse sein. Die Analyse wurde ganz so durchgeführt wie beim Strontium- und zum Theile beim Baryumsalz.

XVII. 2·005 Grm. lufttrockene Krystalle (aus Platincyanwasserstoff bereitet) gaben bei + 100° C. 0·2635 Grm. = 13·14 pCt., bei + 220° C. 0·158 Grm. = 7·88 pCt. Wasser; im Ganzen also 0·4215 Grm. = 21·02 pCt.

Dieselbe Quantität Salz gab 0·905 Grm. Platin = 45·14 pCt. und 0·4575 Grm. $CaO.\ CO_2$ = 9·13 pCt. Calcium.

XVIII. 2·100 Grm. Salz derselben Bereitung gaben bei + 100° C. 0·274 Grm. = 13·05 pCt., bei + 200° C. noch 0·163 Grm. = 7·76 pCt. Wasser ab; im Ganzen daher 0·437 Grm. = 20·81 pCt.

$CaO.CO_2$ wog 0·485 Grm. = 9·24 pCt. Calcium.

XIX. 1·7285 Grm. Salz nach Quadrat bereitet gaben bei + 100° C. 0·2315 Grm. = 13·39 pCt., bei + 215° C. 0·131 Grm. = 7·58 pCt.; im Ganzen also 0·3625 Grm. = 20·97 pCt. an Wasser. Der kohlensaure Kalk wog 0·403 Grm., entsprechend 9·32 pCt. Calcium, das Platin wog 0·786 Grm. = 45·47 pCt.

Die Zusammenstellung der Resultate mit der Theorie lautet nun also:

Berechnet:		Gefunden:			Berechnet nach Quadrat:
$CaPtCy_2 + 2HO + 3Aq$					$Ca_6Pt_5Cy_{11} + 27HO$
Pt = 99 = 45·83		45·47 — 45·14			495 = 43·27
Cy = 52 = —		—			286 = —
Ca = 20 = 9·26		9·13 — 9·32 — 9·24			120 = 10·49
HO = 18 = 8·33	20·83	7·58 } 21·08	7·58 } 20·97	7·76 } 20·81	243 = 21·24
Aq = 27 = 12·50		13·14	13·39	13·05	
216					1144

Magnesiumplatincyanür.

Bei den ausgezeichneten Eigenschaften dieser Verbindung schien es mir von Interesse, ihre Zusammensetzung so scharf als möglich zu bestimmen, um keinen Zweifel übrig zu lassen. Leider ist mir dies nicht gelungen, wie man unten sehen wird, ohne dass ich jedoch den Grund anzugeben wüsste. Dies ist um so unangenehmer als gerade hier in Quadrat's Zahlen Versehen vorgefallen sein müssen, die aus den gedruckten Daten nicht zu erklären sind.

Ich habe das Salz oft und auf alle mögliche Arten bereitet, zur Analyse auf folgende Art: Reines krystallisirtes Baryumplatincyanür (Substanz Nr. VIII und IX) wurde in Wasser gelöst, mit einem kleinen Überschuss von Bittersalz gefällt, die abgeklärte Flüssigkeit verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol, dem etwas Äther beigemischt war, extrahirt. Der Auszug wurde verdampft, der Rest in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und im Vacuum über Vitriolöl verdampft. Ich erhielt die bekannten prachtvollen Krystallrinden (tetragonale Prismen mit Endflächen und seltenen Flächen der Nebenpyramiden) mit etwa 2 bis 4 Millimeter dicken Krystallen. Die Sättigung von Platincyanwasserstoff mit kohlensaurer (nicht kaustischer) Magnesia bei Siedehitze gibt ganz genau dasselbe Product wie das Fällen von Baryumplatincyanür mit Bittersalz oder das Eindampfen von Kaliumplatincyanür mit Bittersalz und Extrahiren mit Alkohol; analysirt habe ich zwar die Verbindung nicht, aber Aussehen, Verhalten und theoretische Gründe erlauben keinen Zweifel; Quadrat fand das so gebildete Salz blässer roth als das nach ihm bereitete, fast nur rosenroth; ich fand es im Gegentheil in allen Farbentönen tiefer, namentlich das heitere Goldgrün des Quadrat'schen Salzes war bei dem Platincyanwasserstoff-Product dunkel metallisch-grünblau.

Löst man das scharf entwässerte Salz in heissem absolutem Alkohol (wozu ziemlich viel erfordert wird), so krystallisirt beim Abkühlen ein die ganze Flüssigkeit erfüllendes Gewebe zarter, weisser atlasglänzender Fasern; bei Luftzutritt werden sie bald gelb und ziehen sich endlich zu karminrothen goldglänzenden Krystallkrusten zusammen. Löst man das trockene Salz in so viel Alkohol, dass beim Abkühlen nichts krystallisirt und lässt es auf einer flachen Schale in warmer trockener Luft verdampfen, so erhält man dünne citronengelbe Tafeln oder vielmehr Blätter mit schön blauem Flächenschiller; sie sind rectangulär und charakteristisch fächerförmig gruppirt. Ich erhielt diese Verbindung oft, ohne jedoch für die Analyse zu sorgen; in letzter Zeit, da ich zur Analyse derselben schreiten wollte, war es mir unmöglich sie zu erhalten, offenbar in Folge feuchterer Luft (ich hatte die Krystalle immer im Winter in stark geheiztem trockenem Zimmer bekommen). Offenbar entsprechen die citronengelben Blätterbünde jener gelben Masse, in welche sich das rothe Salz bei etwa +30—40° C. verwandelt, während jene asbestartigen Nadeln $Mg\,Pt\,Cy_2 + 2HO$ sind — dasselbe Salz, in welches sich die rothen Krystalle bei +100° C. verwandeln.

Quadrat fand in seinem Salze 18·69 pCt. Krystallwasser (bei +100° C. entweichend) und 14·57 pCt. Hydratwasser (erst in hoher Temperatur schwindend), zusammen daher die bedeutende Menge von 33·26 pCt. Wasser. Zugleich aber gibt er die Formel

$$Mg_6\,Pt_5\,Cy_{11} + 8HO + 11Aq.$$

welche, wie sich Jedermann durch Nachrechnen überzeugen mag, nur 16·70 pCt. Wasser entspricht, aber 48·34 pCt. Platin verlangt, 5 pCt. mehr als der Wirklichkeit entspricht. Um 33 pCt. Wasser zu finden, müsste man die Formel $Pt_5Cy_{11}Mg_6 + 47HO$ nehmen, welche 33·15 pCt. Wasser aber nur 38·80 pCt. Platin gibt, von letzterem also 5pCt. zu wenig. Ich vermag diesen Widerspruch nicht zu lösen und gebe nun meine Resultate.

XX. 1·419 Grm. schöne lufttrockene Krystalle verloren bei + 100° C. 0·259 Grm. = 18·25 pCt. Wasser, bei + 235° noch 0·100 Grm. = 7·05 pCt.; im Ganzen also 0·359 Grm. = 25·30 pCt. (Das Salz wird bei +30—40° C. schwefelgelb, bei +100° C. blassrosenroth, fasst weiss, bei 200° orangefarbig.) Das entwässerte Salz wurde für sich im bedeckten Tiegel geglüht, wobei ich

durch das Uhrglas, welches ich absichtlich zum Deckel nahm, sah, wie das Salz mehrere Minuten lang im lichtrothglühenden Tiegel sich kaum veränderte, sondern erst beim Ablegen des Deckels wie Zunder verglomm. Der Rückstand wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, wog 0·7615 Grm. = 53·66 pCt.; nach der Theorie folgt für $PtCy_2 Mg + 2HO + 5 Aq$ an $Pt + MgO$ = 52·66 pCt. Die Masse wurde gerieben, mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und aus der Flüssigkeit die Magnesia als Phosphat bestimmt. Pt wog 0·617 Grm. = 43·48 pCt.; $PO_5.2MgO$ wog 0·380 Grm., entsprechend 5·79 pCt. Magnesium.

XXI. 1·797 Grm. minder deutliche lufttrockene Krystalle gaben bei + 100° C. 0·332 Grm. = 18·48 pCt., bei + 235° C. noch 0·116 Grm. = 6·45 pCt.; im Ganzen also 0·448 Grm. = 24·93 pCt. Wasser. Sie wurden gelöst, das Magnesium mit phosphorsaurem Natron, Salmiak und Ammoniak gefällt, das Filtrat mit viel Salmiak eingedampft, geglüht und der Rückstand mit Schwefelsäure ausgekocht, um dem Platinschwamm alle Phosphate zu entziehen.

Pt wog 0·790 Grm. = 43·96 pCt., $PO_5.2MgO$ wog 0·460 Grm. = 5·53 pCt. Magnesium.

XXII. 1·6185 Grm. reine Krystalle verloren bei + 240° C. 0·4265 Grm. = 26·35 pCt. Wasser; da ich immerfort die angezeigten 33 pCt. Wasser suchte, so trocknete ich noch einmal 3 Stunden lang bei + 300° C. — Das Salz blieb unverändert, verlor aber auch nicht ein Milligramm mehr.

Die obige Portion zuerst für sich verglommen, dann wiederholt und sehr vorsichtig mit Schwefelsäure geglüht, wog 1·158 Grm. = 71·55 pCt. Die Formel $MgPtCy_2 + 2HO + 5Aq$ verlangt

$$Pt + MgO.SO_3 = 70 \cdot 35 \text{ pCt.}$$

Das Platin durch Kochen mit angesäuertem Wasser abgesondert wog 0·702 Grm. = 43·37 pCt. Die pyrophosphorsaure Magnesia wog 0·401 Grm. = 5·36 pCt. Magnesium.

XXIII. 1·122 Grm. ausgesuchte Krystalle (lufttrocken) entliessen bei + 100° C. 0·207 Grm. = 18·45 pCt. bei + 240° C. weitere 0·093 Grm. = 8·29 pCt. Wasser; im Ganzen 0·300 Grm. = 26·74 pCt.

XXIV. 0·4835 Grm. der grössten und reinsten Krystalle verloren bei +100° C. 0·0885 Grm. = 18·30 pCt., bei +240° C. 0·0465 Grm. = 9·62 pCt., im Ganzen daher 0·135 Grm. = 27·92 pCt. Wasser.

Die Zusammenstellung der Zahlen ist nun folgende:

Berechnet: $MgPtCy_2 + 2HO + 5Aq$				Gefunden:			
Pt = 99 =	43·81		43·48	43·96	43·37	
Cy = 52 =	23·01		5·79	5·53	5·36	
Mg = 12 =	5·31		7·05	6·45	8·29	— 26·35
HO = 18 =	7·96	27·87	25·30	24·93	26·74	
Aq = 45 =	19·91		18·25	18·48	18·45	— 27·92
226 =	100·00					

(27·87 = HO + Aq; 25·30, 24·93, 26·74 = Summe der beiden darunter und darüber stehenden Werte)

Berechnet: $MgPtCy_2 + 6HO$		
99 =	45·62	
52 =	23·96	
12 =	5·53	
18 =	8·30	24·89
36 =	16·59	
217 =	100·00	

Man sieht: die Platin- und Magnesium-Bestimmungen harmoniren mit der ersten Formel, nur die Wassergehalte sind zu klein; reducirt man aber die Platin- und Magnesiummenge auf die jeweilige Menge wasserfreien Salzes, so findet man

Berechnet: $MgPtCy_2$		Gefunden: (in der Ordnung wie oben)			$Mg_6Pt_5Cy_{11}$	
99 =	60·74	58·21	58·56	58·89	495 =	58·03
52 =	31·90				286 =	33·53
12 =	7·36	7·75	7·46	7·28	72 =	8·44
163 =	100·00				853 =	100·00

Der Magnesiumgehalt stimmt gut mit der ersten Formel, der Platingehalt weicht aber constant ab, nähert sich sogar der complicirteren Formel. Ich kann den Fehler weder in meinen Methoden noch in meinen Operationen finden und werde wiederholte Untersuchungen anstellen, um diese Differenz verschwinden zu machen. Übrigens zeigt der Ursprung aus einem Salze, das evident die Zusammensetzung $BaPtCy_2 + 4HO$ hat, hinlänglich, dass die Formel des Magnesiumsalzes keine andere sein kann, als die vorangestellte;

auch hat Baumert auf Liebig's Veranlassung zwei Analysen des wasserfreien nach Quadrat bereiteten Salzes gemacht, welche 60·51—59·81 Pt und 7·38—7·28 Mg ergaben [1]).

Herr Sectionsrath Haidinger hat in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften (math.-naturw. Cl. II, 20—24) eine Notiz über Magnesiumplatincyanür gegeben, wonach unter besonderen ungekannten Umständen neben den karminrothen goldgrünglänzenden quadratischen Prismen noch andere hexagonale Nadeln von morgenrother Körperfarbe und blauem Flächenschiller erhalten werden. Er gab später diesem Körper den Namen Aurorit. Ich habe diesen Körper nie so deutlich erhalten wie er dort beschrieben ist, sondern nur spurenweise, und auch das nur dann, wenn ich das Magnesiumsalz durch Eindampfen von Kaliumplatincyanür mit Bittersalz zur Trockne und Extrahiren mit Ätheralkohol darstellte; bei Darstellung des Magnesiumsalzes durch Fällung von Baryumplatincyanür mit Bittersalz erhielt ich den fraglichen Körper nicht. Ich habe allen Grund zu vermuthen, dass derselbe ein Doppelsalz von Kalium- mit Magnesiumplatincyanür ist; aus einer gütigen Mittheilung von Herrn Professor Schrötter weiss ich, dass die hier abgehandelten Salze zahlreiche Doppel- ja Tripelverbindungen unter einander eingehen, über die wir wohl interessanten Mittheilungen von ihm entgegensehen dürfen.

Kupferplatincyanür.

Diese Verbindung entsteht jedesmal, so oft zu einer aufgelösten Platincyanür-Verbindung eine Kupfersalzlösung hinzugesetzt wird, in Gestalt eines voluminösen, bald blaugrünen, bald gelbgrünen Niederschlages, der sich aus einer, überschüssiges Kupfersalz enthaltenden Flüssigkeit binnen 24 Stunden ganz klar absetzt, aber nach mehrmaligem Decantiren und Aufgiessen von reinem Wasser in letzterem sich fein vertheilt, ohne selbst nach längstem Stehen vollkommen abzusitzen, so dass man zum Filtriren seine Zuflucht nehmen muss, welches aber bei nur einigermassen grösseren Quantitäten wochenlang dauert (wenn man nämlich bei überschüssig zugesetztem Kupfersalz so lange auswäscht, bis Reagentien das Filtrat nicht mehr verändern), da der Niederschlag fast noch mehr als Thonerdehydrat eine feste gelatinöse

---

[1]) Liebig's Ann. LXV. 250.

Schicht am Papiere bildet. Beim Trocknen schrumpft er ausserordentlich zusammen, zerspringt und verwandelt sich in glänzende, scharfkantige Fragmente von sattem Gras- bis Lauchgrün, welche aber zerrieben ein matt berggrünes Pulver geben. Das Salz hält hartnäckig hygroskopische Feuchtigkeit zurück, wie alle metallischen Doppelcyanüre (Berlinerblau z. B.) und muss zur Analyse bei +150 bis 180° C. getrocknet werden. In verschlossenen Gefässen bis zum Glühen erhitzt wird es tiefer grün, dann braun und verliert Cyan, welches entweichend mit schöner gelbgesäumter Purpurflamme verbrennt. Das entweichende Gas hat einen äusserst stechenden und angreifenden Geruch. Der Rückstand verglimmt bei Luftzutritt zu einem schwarzen Pulver (wohl Platin und Kupferoxyd). Dieses Pulver mit Salpetersäure gekocht, gibt an selbe Kupfer ab und Platinschwamm bleibt zurück, doch haben mich mehrfache Versuche überzeugt, dass es auf diese Weise fast unmöglich ist, alles Kupfer auszuziehen. Wiederholtes Abrauchen von Salpetersäure über dem verglommenen Pulver und Glühen des Restes, wie es Quadrat that, zerstört zwar wohl alle und jede Spur von Cyanür (oder Paracyanür), aber macht den geglühten Schwamm so compact, dass er weder vom Tiegel zu trennen ist noch an kochende Säuren alles Kupfer abgibt. Ich fand am besten die fein geriebene und gewogene Substanz in möglichst dünner Schicht auf einer flachen Platinschale zuerst bei gelinder Hitze verglimmen zu lassen, sie dann in der Muffel (bei sehr vorsichtigem Zuge) stärker und anhaltend zu glühen und endlich mit saurem schwefelsauren Kali zu chmelzen. In Wasser suspendirt und mit Chlorgas behandelt wird die Verbindung sehr langsam angegriffen, wobei glänzende grüne Krystalle entstehen, die ich in meiner zweiten Abhandlung als Kupferplatinchlorocyanid beschreiben werde. Mit Schwefelsäurehydrat eine halbe Stunde gekocht bleibt das Salz ganz unverändert, mit Schwefel- und Salpetersäure ebenso. Ich bemerke übrigens besonders, dass ich zu meinem Kupfersalze Kaliumplatincyanür nahm, das nach Quadrat's (vielmehr Knop's erster) Methode bereitet und nur einmal umkrystallisirt war, daher der Formel $Pt_5\,Cy_{11}\,K_6$ entsprechen sollte.

XXV. Ein Versuch, das Salz nach Quadrat's Methode zu analysiren, gab von 0·607 Grm. Substanz 0·3398 Grm. Platin = 55·98 pCt.

XXVI. 1·002 Grm. Substanz verbrannt und mit Bisulphat geschmolzen, gaben 0·542 Grm. Platin = 54·09 pCt.

	Berechnet: $CuPtCy_2$		Gefunden:	Berechnet nach Quadrat: $Cu_6Pt_5Cy_{11}$	
Pt	= 99 =	54·10	(55·98) — 54·09	495 =	50·87
Cy	= 52 =	28·41	—	286 =	29·40
Cu	= 32 =	17·49	—	192 =	19·73
	183 =	100·00		973 =	100·00

Die vollkommene Übereinstimmung der zweiten Analyse mit meiner Formel ist natürlich Zufall.

Die schöne lasurblaue Verbindung, die aus dem Kupfersalze durch wässeriges Ammoniak entsteht — gewässertes Ammoniocuprammon-Platincyanür — zu analysiren, hielt ich nach Knop und Quadrat für überflüssig, um so mehr, da auch Quadrat in ihr $CuPtCy_2$ und nicht $Cu_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ annimmt.

Ich fand übrigens das Kupfersalz in neutralen und nicht allzu sauren Flüssigkeiten so unlöslich, dass ich es immer benütze, um den zahlreichen Mutterlaugen verschiedener Krystallisationen die Spuren von Platincyanüren bequem und einfach zu entziehen. Bei Gegenwart von Barytsalzen u. dgl. nimmt man natürlich Kupferchlorid oder Nitrat zur Fällung. Die gesammelten Vorräthe von Kupfersalz verarbeitet man am besten zu Baryumsalz, da dieses so leicht krystallisirt.

Quecksilberplatincyanür.

Die Auflösung des Kaliumplatincyanürs gibt mit Sublimatlösung einen weissen, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen anfangs weissen, jedoch bei steigendem Zusatz von Reagens erst gelb, dann grün, zuletzt schön blau werdenden Niederschlag, der in der Flüssigkeit tief gefärbt ist, beim Abfiltriren und Trocknen smaltenblau wird, aber durch heisses Wasser immer blasser blau werdend, endlich eine graue Farbe annimmt. Schon Döbereiner lehrte uns diese Erscheinungen kennen und erklärte sie richtig dadurch, dass er die weisse Verbindung für Quecksilberplatincyanür, die blaue für dasselbe + salpetersaurem Quecksilberoxydul nahm, welches letztere jedoch durch heisses Wasser ausgezogen werden kann. Rammelsberg's Analyse hat später die Ansicht Döbereiner's über das blaue Salz vollkommen bestätigt, denn er fand für das blaue Salz die Formel $5\ Pt\ Cy_2\ Hg + Hg_2\ O.NO_5 + 10\,HO$ [1]. Das weisse Salz, welches Döbereiner zur Darstellung des Platincyanürs benützte, ist, wenn ich nicht irre, noch

[1]) Rammelsberg, Pogg. Ann. LXXIII, 117 und Erdm. Journ. XLI, 184.

nicht analysirt worden, denn Quadrat fand, dass beide Salze, das weisse sowohl als das blaue, beim Trocknen zersetzt werden, indem Quecksilberkügelchen an den Wänden des Trockenapparates ansublimiren. Ich für meinen Theil fand, dass das blaue Salz, erhalten mit Quecksilberoxydulnitrat, durch Waschen mit heissem Wasser, wenn auch Schwefelwasserstoff die Waschwässer nicht mehr bräunt, nicht ganz vom Nitrate befreit werden kann. Das Salz bleibt immer blaugrau, was namentlich beim Trocknen zum Vorschein kommt. Setzt man das möglichst ausgewaschene Salz zerrieben auf einer flachen, mit einer Glasscheibe zugedeckten Schale in dünner Schichte einer Temperatur von + 200° bis 250° C. aus (im Sand- oder Luftbade), so wird das Salz allmählich schneeweiss, und die Glasplatte beschlägt mit feinen Quecksilberkügelchen. Streift man diese ab, wenn das Salz ganz weiss geworden, und erhitzt nun beliebig lange bei gleicher Temperatur fort, so erscheint kein Beschlag mehr. Über + 300° C. bräunt sich das Salz schwach, doch ohne seine Zusammensetzung zu ändern, wie mich Analysen lehrten. Gibt man das so bereitete, vollkommen trockene Salz in einen mit einem Uhrgläschen bedeckten Platintiegel und erhitzt langsam bis zum Rothglühen, so sieht man Quecksilberdampf das Glas beschlagen, aber bald verschwinden, während Cyan entflieht, durch Geruch und Flamme erkennbar; dabei wird das weisse Salz zu gelbem Platincyanür, das mitten im mässig rothglühenden Tiegel minutenlang unverändert bleibt und erst bei lichter Rothgluth unter Cyanverlust zu einer schwarzen Masse wird, die an der Luft rasch zu Platinschwamm verglimmt.

Quadrat hat das Salz nicht analysirt, schliesst aber folgendermassen: Da das Kaliumsalz $K_6\ Pt_5\ Cy_{11} = 5\,K\ Pt\ Cy_2 + K\,Cy$ ist, so müsste jedenfalls in der Flüssigkeit nach Ausfällung mit überschüssigem Quecksilberoxydulnitrat Cyanquecksilber vorhanden sein, wenn der Niederschlag nicht $Hg_6\ Pt_5\ Cy_{11}$, sondern $Hg\ Pt\ Cy_2$ wäre; er konnte aber kein Cyanquecksilber finden. Man sieht, wodurch die Argumentation bedingt ist. Ich habe mein Salz aus der Kaliumverbindung Nr. I bereitet und wie oben behandelt. Das Salz war weiss, eine zweite Bereitung blassbräunlichgrau.

XXVII. 0·464 Grm. weisse Substanz gaben 0·178 Grm. Platin = 38·36 pCt.

XXVIII. 0·715 Grm. graue Substanz gaben 0·284 Grm. Platin = 39·72 pCt.

XXIX. 0·7359 Grm. graues Salz gaben 0·2925 Grm. Platin = 39·55 pCt.

	Berechnet: $HgPtCy_2$			Gefunden:	Berechnet: $Hg_6Pt_5Cy_{11}$	
Pt	= 99	=	39·44	38·36 — 39·72 — 39·55	495 =	35·68
Cy_2	= 52	=	20·72		286 =	20·71
Hg	= 100	=	39·84		600 =	43·45
	251	=	100·00		1381 =	100·00

Über die Zusammensetzung beider vorangehenden Salze, des Kupfer- und des Quecksilbersalzes, ist noch Folgendes zu bemerken. Quadrat führt ausser seinen Analysen, welche ihm die Formel $Cu_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ und $Hg_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ stützen helfen, auch noch den Umstand als Beweis für erstere Formel an, dass, bei der Zerlegung des ersten der beiden Salze durch Schwefelwasserstoff, Schwefelkupfer und Platinblausäure gebildet werde, zugleich aber Blausäure, am Geruche erkennbar, entweiche. Ich habe zwar diesen Umstand nicht beobachtet, doch dürfte wohl neben Schwefelwasserstoff der Geruch ein unsicheres Reagens auf Blausäure sein; stringenter scheint mir folgende Conclusion. Nach der Formel müsste die Menge der entwickelten Blausäure doch nicht ganz unbeträchtlich sein (2·8 pCt. trockene Säure); nun weiss man aber, dass Blausäure in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit nicht die Luft berühren kann, ohne Rhodanwasserstoff zu geben, wie die Vauquelin'sche Blausäure (aus Hg Cy und SH) beweist; es müsste also ein aus dem Salze $Cu_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ oder $Hg_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ dargestellter Platincyanwasserstoff nebst den daraus bereiteten Salzen wohl immer Rhodanmetall enthalten. Ich aber habe äusserst oft Platincyanwasserstoff bereitet und nie bei reinen Materialien Rhodanreaction gefunden; so oft sie stattfand, zeigte sie auch das Kaliumplatincyanür, aus dem das Kupfersalz bereitet war. Ich glaube dieses Argument ist, obwohl secundär, doch nicht werthlos.

Platincyanür.

Dieser Körper wurde zuerst von Döbereiner durch sehr gelindes Glühen von Quecksilberplatincyanür in verschlossenen Gefässen als gelbgrünes, gegen Reagentien äusserst indifferentes Pulver dargestellt. Knop und Schnedermann zeigten, dass man ihn auch durch Erhitzen von wasserfreiem Kaliumplatincyanür mit Quecksilberchlorid erhalten kann, was am Ende auf die Methode von Döbereiner

hinausläuft; wichtiger ist eine zweite von denselben aufgefundene Darstellungsweise dieses Körpers. Das auf trockenem Wege bereitete Platincyanür ist in Reagentien, namentlich in Cyanürlösungen vollkommen unlöslich, kann also nicht dazu dienen, Doppelcyanüre zu bereiten. Kocht man dagegen Kalium- oder Ammoniumplatincyanür längere Zeit mit Vitriolöl, so scheidet sich ein feurig orangengelber, schwerer, gelatinöser Körper aus, der in der Flüssigkeit, in der er gebildet wurde, ganz unlöslich ist, und gut aus derselben absitzt, in reinem Wasser jedoch sich so fein vertheilt, dass man eine Lösung zu haben glaubt, auch äusserst schlecht sich filtrirt. Dieser ist in Cyankalium, Ammonium u. s. w., leicht löslich und gibt so ein Mittel, sehr reine Salze darzustellen. Von kochendem Vitriolöl wird er erst nach längerer Zeit unter Entwickelung schwefeliger Säure verändert (olivengrün gefärbt). Doch hält er immer etwas Kalisalze hartnäckig zurück, die auf keine Weise zu entziehen sind. Trocken (er schrumpft ganz unglaublich zusammen) bildet er glänzende, rothbraune, zersprungene Massen, wie Aloëharz oder Schellack, von orangebraunem Pulver.

Döbereiner fand in seinem Präparat 78—79 pCt. Platin, Knop in dem seinigen etwas über 76 pCt. Quadrat analysirte beide Producte und fand in beiden nur resp. 71·7 und 72·8 pCt. Platin, was zunächst der Formel $Pt_2\ Cy_3$ entspräche, woraus dann folgen würde, dass dieser Körper ein Sesquicyanid, das Cyanür aber noch nicht dargestellt worden sei, wiewohl dem der Umstand widerspricht, dass er in Cyankalium gelöst wieder Kaliumplatincyanür gibt.

Ich habe das Knop'sche Product mehrfach dargestellt, und zugleich noch eine andere Methode benützt, nämlich anhaltendes Erhitzen von reinem Ammoniumplatincyanür auf etwa $+ 300^0$ C. im Sandbade. Die gelben Krystalle werden anfangs rein weiss (wasserfrei), dann erst fangen sie an gelb zu werden, wobei ein leichter betäubendstechender Dampf (Cyanammonium) entweicht. Zuletzt bleiben schöne schwefelgelbe Pseudomorphosen von Platincyanür zurück, die noch stärker erhitzt bei Luftzutritt verglimmen und deutliche Pseudomorphosen von Platinschwamm nach Ammoniumplatincyanür zurücklassen.

Auch beim Kochen von Platinblausäure mit Salpetersäure entsteht sehr reines Platincyanür, nebst anderen Producten, wovon jedoch erst in der nächsten Abhandlung gesprochen werden soll.

XXX. 0·298 Grm. aus Kaliumsalz durch Schwefelsäure, zuletzt mit Weingeist gewaschen, daher beim Trocknen porös und

locker gelb geblieben, liessen 0·230 Grm. Platin = 77·18 pCt.

XXXI. 1·434 Grm. von anderer Bereitung (rothbraune glänzende Masse, Pulver orangenbraun) gaben 1·084 Grm. Platin = 75·59 pCt.

XXXII. 1·232 Grm. aus Knop'schem kupferrothem Ammoniumplatinsesquicyanide durch mehrstündiges Einkochen mit verdünnter Schwefelsäure bereitet, nass feurig citrongelb, trocken hornartig, matt rothbraun, liessen 0·927 Grm. Platin = 75·24 pCt.

XXXIII. 0·763 Grm. aus Knop'schem kupferrothem Kaliumplatinsesquicyanide durch Kochen mit Vitriolöl ausgeschieden, anfangs schön orangen-, dann unter Entwickelung von wenig schwefeliger Säure olivenfarben geworden, gaben 0·575 Grm. Platin = 76·36 pCt.

Dieser Körper wusch sich leicht aus, setzte sich aus reinem Wasser gut ab und lief nicht durch das Filter; in Cyankalium gelöst, gab er ganz reines Kaliumplatincyanür.

XXXIV. 0·4425 Grm. aus Ammoniumsalz durch Rösten bei + 300° C. bereitet, gaben 0·3365 Grm. Platin = 76·00 pCt. Das Salz hielt nach späterer Untersuchung etwas Chlorcalcium. Bei reinem Ammoniumsalz muss das erhaltene Cyanür wohl den normalen Platingehalt geben.

Berechnet:		Gefunden:
Pt_2Cy_3	Pt_9Cy_{11}	
198 = 71·94	891 = 75·70	75·24 — 75·59 — 76·05 — 76·36 — 77·18
78 = 28·26	286 = 24·30	—
276 = 100·00	1177 = 100·00	

Berechnet:

$Pt_{10}Cy_{11}$	PtCy
990 = 77·59	99 = 79·20
286 = 22·41	26 = 20·80
1276 = 100·00	125 = 100·00

Man sieht, dass meine Resultate das Knop'sche (76—77 pCt. Pt.) bestätigen. Wollte man zu jeder Analyse eine Formel aufstellen, man müsste wohl ein Dutzend Platincyanüre annehmen; alle obigen Producte sind offenbar Cyanür mit 79·20 pCt. Platin, verunreinigt durch variable Mengen unauswaschbarer Beimengungen.

Schluss.

Da ich zu den Angaben Quadrat's über den Platincyanwasserstoff in analytischer Beziehung nichts nachzutragen wüsste, und die Beschreibung seiner verschiedenen merkwürdigen Derivate, die ich aufgefunden habe, so wie die des Aluminiumplatincyanürs und des prachtvoll krystallisirten Bleiplatincyanürs der nächsten Abhandlung vorbehalten will, so schliesse ich hiermit meine Mittheilung, deren Zweck und Richtung ich hoffentlich gleich zu Anfang genug deutlich angegeben habe, um kein Missverstehen befürchten zu müssen. Nur will ich noch kurz meine Ansicht über die vorliegenden Verbindungen resumiren, und einige einschlägige Bemerkungen in Betracht ziehen. Quadrat hält in seinen Abhandlungen fest, dass zwei verschiedene Reihen von Platin-Doppelcyanüren bestehen, davon die eine $M_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ die andere $M\ Pt\ Cy_2$ zur Zusammensetzung habe, und gründet seine Überzeugung theils auf seine Analysen, theils auf die Thatsache, dass er die aus Platincyanwasserstoff erzeugten „einfachen" Platincyanüre nicht nur chemisch, sondern auch physicalisch different von den „zusammengesetzten" denen der ersten Reihe fand. Ich habe, wie der Leser aus dem Vorhergegangenen genugsam erkannt haben wird, beide Argumente geprüft; ich habe die Quadrat'schen Verbindungen theils nach seinen Methoden, theils aus Platincyanwasserstoff dargestellt und keine grösseren physicalischen Differenzen gefunden, als sie bei Salzen verschiedener Darstellungen nach derselben Methode vorkommen; ich habe die Analysen von beiden Arten Salzen nach verschiedenen Methoden wiederholt, und dabei Resultate erhalten, die zwar zum Theile weniger mit meinen Formeln stimmen, als Quadrat's Analysen zu seinen Formeln (wovon die Schuld in der doch nicht ganz leichten Reindarstellung dieser Verbindungen, liegen mag), aber doch jedenfalls genügen zu zeigen, dass für die von mir untersuchten Salze die Formeln, die ich gebe, die richtigen sind, während sie sich mit den Quadrat'schen durchaus nicht vertragen. Nur noch einen Umstand will ich berühren. In der angeführten Notiz von Quadrat (Liebig's Annalen LXV, 151) berichtet er, in seinen Salzen Schwefelcyanverbindungen gefunden zu haben, und erzählt zugleich, aus den Mutterlaugen der Baryum- und Magnesiumverbindungen krystallisirten zuletzt andere farblose Salze, die in Alkohol viel leichter löslich sind. Diese Verbindungen sind mir nie vorgekommen,

und ich glaube, dass sie nichts als Baryum- und Magnesiumrhodanür waren, bedingt durch einen Schwefelcyangehalt des gleich ursprünglich angewendeten Cyankaliums, wie er bei Pottasche, die Kalisulphat hält, unvermeidlich ist. Fällt man Kaliumsalz, das mit solchem Cyankalium bereitet, daher mit Rhodankalium verunreinigt ist, durch Kupfervitriol, so ist dem Kupferplatincyanür natürlich Kupferrhodanür beigemengt, und beim Kochen mit Baryt oder Magnesia wird die Rhodanverunreinigung auf beide letztere übertragen. Beim Arbeiten mit reinen Materialien erhielt ich nie eine Rhodanreaction.

Mögen nun competente Richter entscheiden, ob wirklich die von mir dargestellten Verbindungen identisch mit den Quadrat'schen seien, oder ob doch nicht unter Umständen Salze von der Formel $M_6\ Pt_5\ Cy_{11}$ entstehen, wiewohl ich letztere nach den Methoden, die ihr Entdecker angegeben, nicht erhielt. Auch wenn das erstere der Fall sein sollte, was wohl meine Überzeugung ist, so wird doch das Verdienst ihres Entdeckers als solcher nicht geschmälert, und namentlich der Physiker wird die schönen Krystalle des Magnesiumsalzes nie ansehen, sei es zum Vergnügen, sei es in wissenschaftlicher Absicht, ohne sich dankbar an Jenen zu erinnern, der uns ihre Darstellung zuerst gelehrt.
